

## BEST AVAILABLE COPY

L5 ANSWER 1 OF 1 JAPIO COPYRIGHT 2000 JPO

ACCESSION NUMBER: 1995-254153 JAPIO

TITLE: METHOD FOR OUTPUTTING INFORMATION IN INFORMATION  
RECORDING MEDIUM

INVENTOR: NAITO KATSUYUKI; MIURA AKIRA

PATENT ASSIGNEE(S): TOSHIBA CORP, JP (CO 000307)

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
-----				
***JP 07254153***		A19951003	Heisei	(6) G11B007-00

JP

## APPLICATION INFORMATION

ST19N FORMAT: JP1994-43624 19940315

ORIGINAL: JP06043624 Heisei

SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined  
Applications, Vol. 95, No. 10

## INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: (6) G11B007-00

SECONDARY: (6) B41M005-26

## ABSTRACT:

PURPOSE: To read out high density recorded information and to display it without using a light source by using a compd. producing a significant difference in the intensity of fluorescence or electroluminescence at the time of crystalline- amorphous transition in an information recording medium.

CONSTITUTION: Metal Cr is vapor-deposited on a glass sheet to form a photo- thermal conversion layer. A compd. considerably reducing the intensity of fluorescence by transition from a crystalline state to an amorphous state is put on a glass substrate and melted by heating. The glass sheet is brought into contact with the resultant melt with the conversion layer downward so as to uniformly hold the melt. The compd. is then allowed to form a recording layer of an amorphous solid by cooling the glass substrate to obtain an optical recording medium. This recording medium is irradiated with a specified laser beam spot to record information. The recorded part emits fluorescence and enables readout. When the recorded part is irradiated with another specified laser beam spot, the irradiated part loses its fluorescence and the record is erased.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-254153

(43) 公開日 平成7年(1995)10月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/00	R	9464-5D		
B 4 1 M 5/26		9121-2H	B 4 1 M 5/ 26	Y

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-43624

(22) 出願日 平成6年(1994)3月15日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 内藤 勝之

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 三浦 明

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 情報記録媒体の情報出力方法

(57) 【要約】

【目的】 記録材料の結晶-非晶質転移を利用した情報記録媒体について、高感度かつ高密度に記録された情報を小形のシステムで読み出すことや、光源を用いることなく表示を行うことが可能な方法を提供する。

【構成】 記録材料の結晶-非晶質転移を利用して情報の記録を行う情報記録媒体の蛍光強度またはエレクトロルミネセンス強度を検出して記録された情報の出力を行う情報記録媒体の情報出力方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 記録材料の結晶-非晶質転移を利用して情報の記録を行う情報記録媒体の蛍光強度またはエレクトロルミネセンス強度を検出して記録された情報の出力を行うことを特徴とする情報記録媒体の情報出力方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光ディスクや表示記録素子などに適用される情報記録媒体の情報出力方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、書換え可能な高密度記録媒体が盛んに研究されている。このうち、物理的な結晶-非晶質転移を利用した記録媒体は、化学反応を伴う記録媒体よりも繰り返し耐性がよいことが知られている。しかしながら、結晶-非晶質転移を利用した記録媒体においては、従来結晶と非晶質との反射率の差を検出して記録された情報を読み出すのが一般的であり、十分な感度で読み出しを行うには記録領域をあまり小さくすることができず、高密度化には限界があった。また記録媒体からの反射光の検出に当って、検出手段の厳密な位置制御が必要となることから、システムの大型化を招きやすいという問題もあった。

【0003】さらに、このような記録媒体に用いられる記録材料は、これまで主として無機物質に限られていた。これは、ポリマーを除く低分子量の有機物質は常温以上で安定な非晶質状態を保つものが少なく、逆にポリマーは安定な非晶質状態を保つことができるが結晶化が起りにくいことから、記録媒体には用いることが困難であるためである。しかし、無機物質の結晶-非晶質転移を利用した記録媒体では、転移温度が高温であるため、耐熱性のある基板を用いる必要がある。また、無機物質のうち金属や半導体では熱伝導率が大きいため記録や消去に大きなエネルギーを要し、しかも記録スポットが大きくなって密度を上げるのが困難である。

【0004】これに対し近年、有機物質を用いた書換え可能な表示記録媒体も盛んに研究されている。例えば、ロイコ染料と顕・消色材とを組み合わせで発色および消色を可逆的に起こさせるもの（特開平4-50290号公報）、マトリックスポリマー中の有機結晶粒子の凝固条件に応じて透明性を変化させるもの（特開昭54-119377号公報）、液晶ポリマーの分子配列の熱的挙動を利用して透明性を変化させる方法（特開昭4-130412号公報）、結晶-非晶質転移を利用して着色状態の変化を生じさせるもの（Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1993, 235, p. 147）などが提案されている。しかし、これらの表示記録媒体は情報の読み出しに当って全て別途に光源が必要となるという問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、結晶-非晶質転移を利用した従来の書換え可能な記録媒体においては、システムの小型化が困難で、記録密度も低いという問題があった。また、有機物質を用いた従来の表示記録媒体には別途に光源が必要であるという問題があった。

【0006】本発明の目的は、システムの小型化に有利で、かつ高感度かつ高密度の可逆的情報記録への対応が可能となる結晶-非晶質転移を利用した情報記録媒体の情報出力方法を提供することにある。また本発明の別の目的は、記録された情報の出力当って特に光源を必要としない、結晶-非晶質転移を利用した情報記録媒体の情報出力方法を提供することにある。

## 【0007】

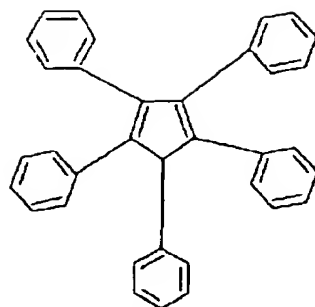
【課題を解決するための手段と作用】本発明の情報記録媒体の情報出力方法は、記録材料の結晶-非晶質転移を利用して情報の記録を行う情報記録媒体の蛍光強度またはエレクトロルミネセンス強度を検出して記録された情報の出力を行うことを特徴とするものである。

【0008】本発明者らは、以前より有機物質の蒸着膜を用いたエレクトロルミネセンス（EL）素子の研究を重ねてきた。EL素子においては、印加電圧を低くするために膜厚が数十nm程度の薄膜が必要であり、かつ上部電極の蒸着プロセスに耐え、電気的短絡がなく、動作安定性のよい素子を作製するためには、アモルファス有機薄膜を用いることが必要になる。これらの観点から、本発明者らは、高いガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を有し、安定な非晶質状態を保つことができる色素分子の具体的な分子構造を明らかにすることができた。

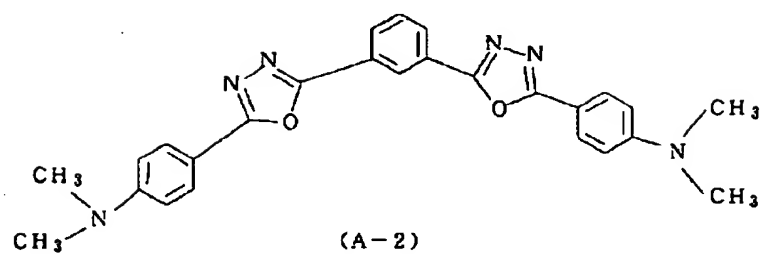
【0009】しかも、上述したような高いT<sub>g</sub>を有する色素分子の大部分は、結晶と非晶質とでその蛍光強度またはEL強度が大きく異なる。このような知見に基づき本発明者らは、高いT<sub>g</sub>を有する色素分子を記録材料として用いることにより本発明を完成するに至った。ここで、結晶-非晶質転移により蛍光強度が変化する有機色素についての検討結果をより具体的に説明する。これらの検討過程において、市販品または合成により得られた色素分子を、再結晶または昇華により精製した結晶粉末を用いた。また、これらの結晶を融解した後急冷するかまたは無蛍光ガラス基板上に蒸着することにより非晶質とした。結晶であるか非晶質であるかはX線回折により調べた。蛍光強度は励起光源としてUVランプを用いて目視により評価した。その結果、下記のA-1～A-8で示す色素分子は、結晶から非晶質へと転移すると特に蛍光強度が大きく低下することが判明した。

## 【0010】

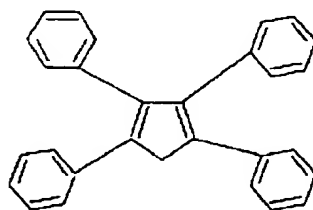
## 【化1】



(A-1)



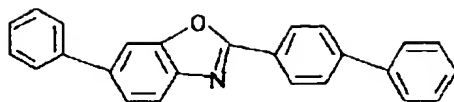
(A-2)



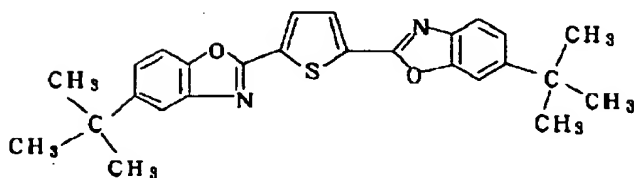
(A-3)

【0011】

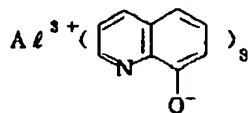
【化2】



(A-4)



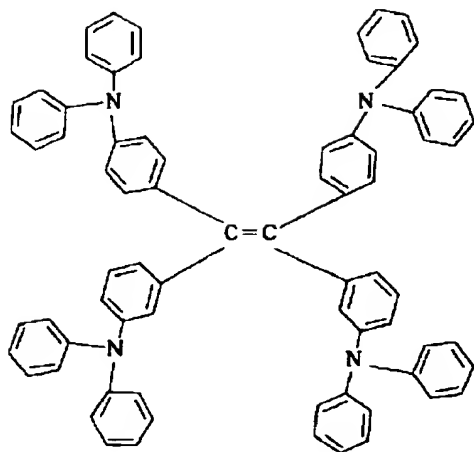
(A-5)



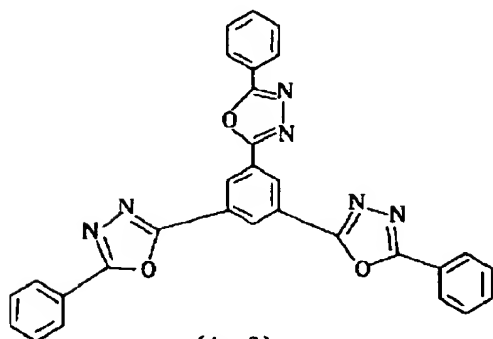
(A-6)

【0012】

【化3】



(A-7)



(A-8)

【0013】なお、有機色素分子は一般に、平面構造である場合に最も蛍光強度が強く、非平面構造では蛍光強度が弱くなる。したがって本発明においては、自由度の少ない結晶構造では平面構造をとりやすく、自由度の大きい非晶質状態では平面構造をとりにくい分子が記録材料として好ましい。しかし、複雑な色素分子については、置換基などのわずかな分子構造の違いによっても結晶構造や非晶質構造が変化するため、与えられた条件下での結晶構造や非晶質構造を予測するのは極めて困難である。このため、上述したように実際に結晶と非晶質とを作製し、それらの蛍光強度を評価することが有効である。なお、有機色素分子に関しては、蛍光強度が大きいほどEL強度が大きいことが知られているため、EL強度を検出する場合も素子には結晶と非晶質とで蛍光強度が大きく変化する色素分子がやはり好適である。

【0014】なお本発明においては、結晶-非晶質転移を利用することが可能でかつ結晶と非晶質との蛍光強度またはEL強度の差が十分であれば、無機物質を記録材料として用いることもできる。ただし、上述したように無機物質は一般に結晶-非晶質転移の生じる転移温度が高く、熱伝導率も大きいことから、本発明では有機色素を用いることが好ましい。すなわち本発明では通常、有機色素分子の薄膜を有する光記録媒体または表示記録媒体を作製する。有機色素分子の薄膜の製造方法としては、キャスト法、蒸着法、LB法、水面展開法、電解法など種々の方法を適用できる。このうち、キャスト法は最も簡便であり、蒸着法は多層構造膜を作製するのに優れている。なお、有機色素を適当なバインダー中に分散

させた薄膜も用いることができる。

【0015】以下、本発明における記録・消去の原理について説明する。本発明では、例えば非晶質の有機色素分子からなる薄膜を形成する。この状態では蛍光強度やEL強度はほとんど0かまたは著しく小さい。この状態が記録されていない初期状態である。次に、非晶質の有機色素分子からなる薄膜の一部を加熱することにより非晶質を結晶に転移させる。結晶化した部分では、蛍光強度やEL強度は著しく大きくなる。この操作により記録が行われる。さらに、結晶を加熱溶融させた後、急冷して非晶質状態に戻す。この操作により消去が行われる。ただし本発明は可逆的な可逆的な結晶-非晶質転移に基づき記録された情報を消去することができる書換え可能な情報記録媒体に限らず、DRAW (Direct Read After Write) 型情報記録媒体などに適用することもできる。

【0016】上述した記録・消去の原理を図1を参照して説明する。図1は、記録材料の比容の温度依存性を示す図である。ガラス転移点 $T_g$ 以下の室温で非晶質の記録材料の一部を結晶化温度 $T_c$ まで加熱すると、過冷却液体を経て結晶に転移し、記録が行われる。この記録材料を融点 $T_m$ まで加熱して溶融させた液体を急冷すると元の非晶質に戻り、消去が行われる。

【0017】なお、上記とは逆に、初期状態が結晶であって蛍光強度やEL強度が著しく大きい状態であり、その一部分を加熱して結晶を融解させた後、急冷することによって非晶質にし、その部分の蛍光強度やEL強度を著しく小さくするという方法で、記録を行うこともできる。この場合、非晶質を加熱して結晶化させることにより消去を行う。ただし本発明においては、非晶質から結晶への転移を利用して記録する場合、この過程は発熱過程であるため、熱エネルギーの投入量を少なくすることができ、高感度で高速な記録が可能となる。また上述したような記録材料では、非晶質が不安定であると室温設置やわずかな加熱で全体に結晶化が進み記録された情報が消去されてしまう。ここで非晶質の結晶化が進む結晶化温度 $T_c$ は、加熱温度によっても変化するがガラス転移点 $T_g$ と融点 $T_m$ の間の温度範囲に存在するので、本発明で用いられる記録材料のガラス転移点 $T_g$ は少なくとも室温(25℃)以上であることが必要となり、さらには50℃以上であることが好ましい。一方非晶質があまりにも安定だと、結晶化に当り大きな熱エネルギーが必要となって高速で記録・消去を行うことが困難となるため、記録材料のガラス転移点 $T_g$ は150℃以下であることが好ましい。

【0018】次に、本発明における記録および消去の具体的な手段について説明する。本発明において、結晶-非晶質間の転移を起こさせるには上述したように熱エネルギーを用いる。熱エネルギーを与える手段としては、レーザー光やサーマルヘッドなどを用いることができ

る。高密度記録にはスポット径を小さくできるレーザー光が有利である。なお、レーザー光を効率よく有機色素分子に吸収させるためには、一般にレーザー波長に吸収を持つ光吸収層、光熱変換層などを設けることが好ましい。また、サーマルヘッドは分解能は大きくないが、大きな面積を加熱する場合および透明な物質を加熱する場合に都合がよく、表示記録媒体に好適である。これらの加熱方法は一般に記録操作で用いられる。一方、消去操作には記録媒体を一度に加熱できる熱板プレス法やロール法などが好ましい。さらに、加熱された記録媒体を冷却するには自然放熱してもよいが、冷板プレス法、ロール法、または冷気流により急冷する方法が好ましい。

【0019】本発明では、蛍光強度を検出して情報記録媒体に記録された情報を出力する場合、励起光と蛍光との波長が異なるため、蛍光強度の測定感度(記録の読み出し感度)を高くすることができる。しかも、蛍光は発光領域が小さくても四方に放射されるため、記録領域を極めて小さくすることができ、高密度記録に適する。例えば最近では、分子1個からの蛍光発光も測定されており、原理的に分子サイズ近くまでの超高密度記録も可能である。さらに蛍光の検出に当って、検出手段の厳密な位置制御が不要となり、ひいてはシステムの小型化が可能となる。またEL強度を検出して情報を出力する場合は、単に情報記録媒体に所定の電界を印加するだけで自己発光を示すので、光源の別設などが不要となる。さらに、いずれにおいても、反射率や吸収率の違いを検出する方法と異なり、膜厚を特に厳密に制御する必要はなく、作製プロセス上も有利である。

#### 【0020】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1(高密度光記録媒体)

厚さ約0.1mmのガラス板上に金属クロムを蒸着して光熱変換層を形成した。一方、光学研磨された厚さ1.2mmのガラス基板上に構造式(A-1)で示される化合物を載せ、加熱融解させた。この融液に、上記のガラス板を光熱変換層側を下にして接触させ、融液を全面に均一に広げて挟みこんだ。次に、このガラス基板を水で冷却されたアルミニウム板に押し付けることにより融液を冷却して化合物(A-1)の非晶質固体からなる記録層を形成した。以上のようにして、ガラス基板\記録層\光熱変換層\ガラス板という構造の光記録媒体を作製した。

【0021】この光記録媒体を900RPMで回転させながら、半導体レーザーから波長780nmのレーザービームをスポット径1μm、照射強度1mWの条件で照射した。この後、光記録媒体を蛍光顕微鏡で観察した結果、レーザービーム照射部に強い蛍光を発する幅約1μmのラインが明瞭なコントラストで認められた。また、この光記録媒体を偏光顕微鏡で観察した結果、ライン状に結晶化が起きていることも認められた。これらの結

果から、記録がなされていることが確認された。

【0022】次に、記録後の光記録媒体を回転させながら、半導体レーザーから波長780nmのレーザービームをスポット径2μm、照射強度8mWの条件で照射した。この後、光記録媒体を蛍光顕微鏡で観察したところ、レーザービームを走査した領域では記録が消去されていた。

#### 【0023】実施例2（高密度光記録媒体）

記録層として、構造式（A-1）で示される化合物の代わりに構造式（A-2）で示される化合物を用いた以外は実施例1と同様にして、ガラス基板\記録層\光熱変換層\ガラス板という構造の光記録媒体を作製した。

【0024】この光記録媒体を900RPMで回転させながら、半導体レーザーから波長780nmのレーザービームをスポット径1μm、照射強度1mWの条件で照射した。この後、光記録媒体を蛍光顕微鏡で観察した結果、レーザービーム照射部に強い蛍光を発する幅約1μmのラインが明瞭なコントラストで認められた。また、この光記録媒体を偏光顕微鏡で観察した結果、ライン状に結晶化が起こっていることも認められた。これらの結果から、記録がなされていることが確認された。

【0025】次に、記録後の光記録媒体を回転させながら、半導体レーザーから波長780nmのレーザービームをスポット径2μm、照射強度8mWの条件で照射した。この後、光記録媒体を蛍光顕微鏡で観察したところ、レーザービームを走査した領域では記録が消去されていた。

#### 【0026】実施例3（高密度光記録媒体）

厚さ1.2mmのガラス基板上に金属クロムを蒸着して光熱変換層を形成した。また、構造式（A-3）で示される化合物とポリメチルメタクリレートとを重量比1：

1の割合で含有するTHF溶液を調製した。次いで、前記光熱変換層上にこのTHF溶液を塗布し、60℃のホットプレート上で乾燥させて記録層を形成した。以上のようにして、ガラス基板\光熱変換層\記録層からなる光記録媒体を作製した。

【0027】この光記録媒体を900RPMで回転させながら、半導体レーザーから波長780nmのレーザービームをスポット径1μm、照射強度1mWの条件で照射した。この後、光記録媒体を蛍光顕微鏡で観察した結果、レーザービーム照射部に強い蛍光を発する幅約1μmのラインが明瞭なコントラストで認められた。また、この光記録媒体を偏光顕微鏡で観察した結果、ライン状に結晶化が起こっていることも認められた。これらの結果から、記録がなされていることが確認された。

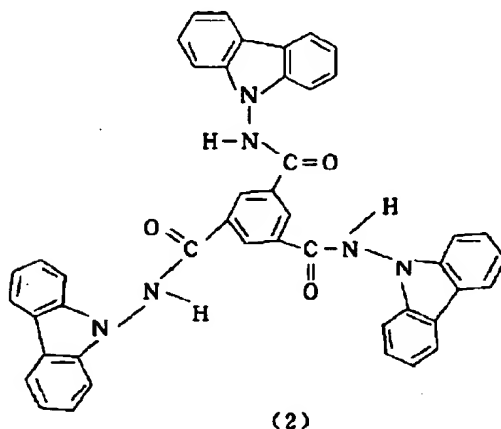
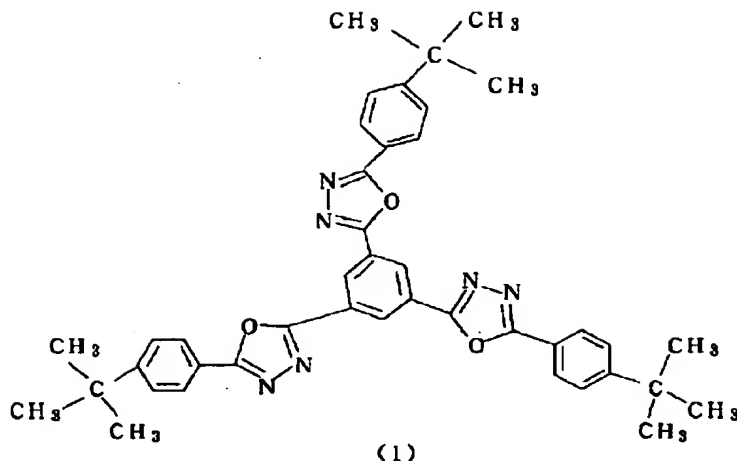
【0028】次に、記録後の光記録媒体を回転させながら、半導体レーザーから波長780nmのレーザービームをスポット径2μm、照射強度8mWの条件で照射した。この後、光記録媒体を蛍光顕微鏡で観察したところ、レーザービームを走査した領域では記録が消去されていた。

#### 【0029】実施例4（表示記録媒体）

50×50×1mmのガラス基板上にAlを蒸着し、構造式（1）で示されるオキサジアゾール誘導体（電子輸送層）を50nmの厚さに蒸着し、構造式（A-2）で示されるオキサジアゾール誘導体（発光層）を50nmの厚さに蒸着し、さらに構造式（2）で示されるカルバゾール誘導体（電子輸送層）を50nmの厚さに蒸着した。最後に、スパッタ法によりITO透明電極を形成して表示記録媒体を作製した。

#### 【0030】

#### 【化4】



【0031】次に、サーマルシミュレータ（株式会社東芝製）を用い、この表示記録媒体に「T」字を印字するように加熱して、発光層である（A-2）のオキサジアゾール誘導体の一部を結晶化させた。この表示記録媒体を10Vの直流電圧で駆動させたところ、強く発光する「T」字が明瞭に現れた。次に、この表示記録媒体をホットプレート上に2秒間押圧した後、急冷してオキサジアゾール誘導体の一部を非晶質化させた。この表示記録媒体を10Vの直流電圧で駆動させたところ、「T」字は完全に消去されて何らのパターンも認められなかった。

#### 【0032】実施例5（表示記録媒体）

発光層として、構造式（A-2）で示される化合物の代わりに構造式（A-1）で示される化合物を用いることを除いては、実施例4と同様にして表示記録媒体を作製した。

【0033】次に、サーマルシミュレータ（株式会社東芝製）を用い、この表示記録媒体に「T」字を印字するように加熱して、発光層である（A-1）のオキサジアゾール誘導体の一部を結晶化させた。この表示素子を10Vの直流電圧で駆動させたところ、強く発光する「T」字が明瞭に現れた。次に、この表示記録媒体をホ

ットプレート上に2秒間押圧した後、急冷してオキサジアゾール誘導体の一部を非晶質化させた。この表示記録媒体を10Vの直流電圧で駆動させたところ、「T」字は完全に消去されて何らのパターンも認められなかった。

#### 【0034】実施例6（表示記録媒体）

50×50×1mmのガラス基板上にA1を蒸着し、構造式（1）で示されるオキサジアゾール誘導体（電子輸送層）を20nmの厚さに蒸着し、構造式（A-2）で示されるオキサジアゾール誘導体（発光層）を20nmの厚さに蒸着し、さらに構造式（2）で示されるカルバゾール誘導体（電子輸送層）を50nmの厚さに蒸着した。その上に銅フタロシアニンを30nmの厚さに蒸着した。最後に、スパッタ法によりITO透明電極を形成して表示記録媒体を作製した。

【0035】この表示記録媒体に、半導体レーザーから波長630nmのレーザービームをスポット径1μm、照射強度1mWの条件で照射した。この表示記録媒体を10Vの直流電圧で駆動させたところ、レーザービーム照射部に強い発光を示す幅約1μmのラインが明瞭なコントラストで認められた。

【0036】次に、記録後の表示記録媒体に、半導体レ



ーザーから波長 630 nm のレーザービームをスポット径 2  $\mu\text{m}$ 、照射強度 8 mW の条件で照射した。この表示記録媒体を 10 V の直流電圧で駆動させたところ、レーザービームを走査した領域では EL 強度が低下しており、記録が消去されていることがわかった。

【0037】

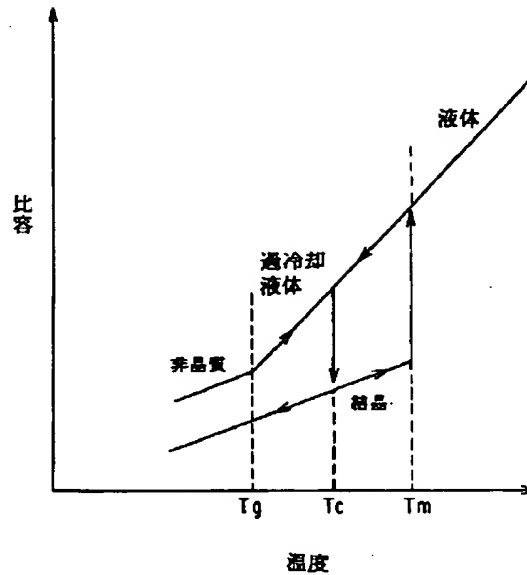
【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、記

録材料の結晶-非晶質転移を利用した情報記録媒体について、高感度かつ高密度に記録された情報を小形のシステムで読み出すことや、光源を用いることなく表示を行うことが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】記録材料の比容の温度依存性を示す特性図。

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**